

## IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

# INFORMATION SHEET

Applicant:

SHIBA, Daisuke

SHIROTA, Kyoichi

Application No.:

Filed:

November 28, 2001

For:

Ų)

The state of the s

Ļub

M

Ü

[1]

POWDER DISPERSANT FOR HYDRAULIC COMPOSITIONS

Priority Claimed Under 35 U.S.C. 119 and/or 120:

COUNTRY JAPAN DATE 11/28/00 NUMBER 2000-361126

JAPAN

11/28/00 11/28/00

2000-361125

Send Correspondence to:

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

(703) 205-8000

The above information is submitted to advise the USPTO of all relevant facts in connection with the present application. A timely executed Declaration in accordance with 37 CFR 1.64 will follow.

Respectfully submitted,

BIROH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

Ву

JOHN W. BAILEY Reg. No. 32,881

P. O. Box 747

Halls Church, VA 22040-0747

/sll

(703) 205-8000

嘱託人溝部孝彦は、本公証人の面前で、別添文書に署名した。

よって、これを認証する。

平成15年 9月 11日、本公証人役場において

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

東京法務局所属

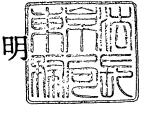
公 証 人 Notary 号で関公証役場 チャンプI IMAI

証 明

上記署名は、東京法務局所属公証人の署名に相違ないものであり、かつ、その押印は、 真実のものであることを証明する。

平成15年 9月11日

# 東京法務局長寳金飯



#### **APOSTILLE**

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

- Country: JAPAN
   This public document
- 2. has been signed by RYOJI IMAI
- 3. acting in the capacity of Notary of the Tokyo Legal Affairs Bureau
- 4. bears the seal/stamp of RYOJI IMAI

Certified

5. at Tokyo

- 6. **SEP 1 1** 2003
- 7. by the Ministry of Foreign Affairs
- 8. 03- Nº009830
- 9. Seal/stamp:

10. Signature



Shinichi HAGIWARA

For the Minister for Foreign Affairs

#### Declaration

I, Takahiko MIZOBE, Chartered Patent Attorney of Furuya & Co. located at Hamacho-Hanacho Building 6<sup>th</sup> Floor, 2-17-8, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103-0007, Japan, do hereby solemnly and sincerely declare:

- That I am well acquainted with the Japanese and English languages;
- 2. That the attached English document is a true, full and correct translation into English of the Japanese patent application No. 2000-361126 filed on November 28, 2000, the priority document; and
- That I make this solemn declaration conscientiously, believing the same to be true and correct.

on the date of September // , 2003

By Takahiko MIZOBE

John hily

This is to certify that this document was subscribed before me by the above-named person(s) on this day. SEP 112003



RYOJI IMAI NOTARY

NO. 1-1, 2-CHOME UCHISAIWAICHO CHIYODAKU TOKYO JAPAN

#### Patent Office

#### Japanese Government

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this office.

Date of Application: November 28, 2000

Application Number: patent application No. 2000-361126

Applicant: Kao Corporation

)

June 20, 2001

Commissioner

Patent Office

Mr. Kozo OIKAWA

Shusho No.

Shushotoku 2001-3058348

[Designation of the Document]

Patent Application

[Reference Number]

100KO206

[Application Date]

November 28, 2000

[Addressee]

Commissioner of the Patent Office

[IPC]

C04B 24/32

[Inventor]

[Address or Residence]

c/o Kao Corporation, Research Laboratories, 1334, Minato, Wakayama-shi, Wakayama

[Name]

Daisuke SHIBA

[Inventor]

[Address or Residence]

c/o Kao Corporation, Research Laboratories, 1334, Minato, Wakayama-shi, Wakayama

[Name]

Kyoichi SHIROTA

[Applicant]

[Identification Number]

000000918

[Name]

Kao Corporation

[Agent]

[Identification Number]

100063897

[Patent Attorney]

[Name]

Kaoru FURUYA

[Telephone Number]

03 (3663) 7808

[Elected Agent]

[Identification Number]

100076680

[Patent Attorney]

[Name]

Takahiko MIZOBE

[Elected Agent]

[Identification Number]

100087642

[Patent Attorney]

[Name]

Satoshi FURUYA

[Elected Agent]

[Identification Number]

100091845

[Patent Attorney]

[Name]

Shinji MOCHIDA

[Elected Agent]

[Identification Number]

100098404

[Patent Attorney]

[Name]

Kazumasa YOSHITSUNE

[Designation of the Payment]

[Number of the Deposit]

010685

[Amount of the Payment]

21,000yen

[List of the Exhibit]

[Name of the Subject]

Specification

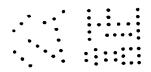
[Name of the Subject]

Abstract

1

[Request of the proof]

yes



Translation of JP 2000-361126

[Document name] SPECIFICATION

[The name of the invention] POWDER DISPERSANT FOR HYDRAULIC COMPOSITIONS

[Claims]

9

[Claim 1]

A powdery dispersant for a hydraulic composition, which comprises at least one copolymer obtainable by polymerizing at least one vinyl monomer (a) represented by the formula (1):

$$C = C CH_2 CO pO(AO)_n X$$

(1)

wherein  $R^1$  and  $R^2$  represent a hydrogen atom or a methyl group,  $R^3$  represents a hydrogen atom or  $-COO(AO)_nX$ , m is a number of 0 to 2, p is a number of 0 or 1, AO represents a  $C_{2-4}$  oxyalkylene group or an oxystyrene group, n is the average mole number and is a number of 2 to 300 and X represents a hydrogen atom or a  $C_{1-18}$  alkyl group;

with at least one vinyl monomer (b) represented by the formula (2):



1

$$R^{4}$$
 C  $COOM^{1}$ 

(2)

wherein  $R^4$ ,  $R^5$  and  $R^6$  are the same as or different from one another and each represent a hydrogen atom, a methyl group or -  $(CH_2)_{m1}COOM^2$  in which -  $(CH_2)_{m1}COOM^2$  may be combined with -  $COOM^1$  or another -  $(CH_2)_{m1}COOM^2$  to produce an anhydride,  $M^1$  and  $M^2$  of these groups not being present,  $M_1$  and  $M_2$  represent a hydrogen atom or a polyvalent metal and  $M_1$  is a number of 0 to 2,

in which the average mole number of  $C_{2-4}$  oxyalkylene groups or oxystyrene groups added to the dispersant molecule is 45 to 150, (a)/[(a) + (b)]  $\times$  100 ranges from more than 0 to 45 (mole%) and at least part of the copolymer is a polyvalent metal salt. [Claim 2]

The powdery dispersant according to claim 1, wherein all the above-mentioned copolymers are polyvalent metal salts.

[Claim 3]

A hydraulic composition comprising the powdery dispersant described in claim 1 or 2 and a hydraulic compound.

[Detailed description of the invention]

[Field of the invention]

The present invention relates to a powdery dispersant for hydraulic compounds such as cement, gypsum etc., particularly for use in grout mortar and a hydraulic composition comprising the same.

[0002]

30

[Prior Art]

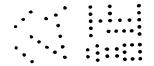
As a dispersant for hydraulic compounds, a monovalent metal salt of a polycarboxylic acid-based copolymer has been used usually as a liquid product because of its high dispersibility. For further improvement of convenience, the metal salt is formed into a powdery dispersant, and a product comprising this powdery dispersant premixed with powdery materials such as hydraulic compounds, aggregate etc. has been developed.

However, there are cases where the monovalent metal salt of a polycarboxylic acid-based copolymer is hardly dry-powdered at room temperature, or even if it can be dry-powdered, the long-term shelf stability thereof prior to use, that is, the absence of adhesion (pressure resistance) attributable to the pressure in a package and the absence of adhesion and deterioration in dispersibility (humidity resistance) attributable to moisture absorption, is not satisfied in high levels.

[0003]

As the method of obtaining a powdery dispersant, JP-B 2669761 (JP-A 6-239652) discloses a method of spray-drying a liquid polycarboxylic acid-based copolymer and inorganic powder, JP-A 9-309756 discloses a method of converting a copolymer consisting of a polyalkylene glycol alkenyl ether having a few alkylene oxide molecules added thereto and maleic anhydride into a polyvalent metal salt, JP-A 11-310444

18



discloses a method of using a water-soluble vinyl copolymer in combination with a water-sparingly-soluble, specific metal salt or metal hydroxide, and JP-A 2000-26145 discloses a method of dry-powdering a (meth)acrylate-based cement dispersant having a specific structure wherein the average number of alkylene oxide molecules added is 20 to 109.

[0004]

[The problems to be solved by the invention]

When a powdery dispersant is used in a large amount in large scale in a factory in an environment where the temperature and humidity are not necessarily regulated, there is demand for a powdery dispersant with further improvements in pressure resistance and humidity resistance. On the other hand, there is also demand for a powdery dispersant with dispersion performance which is particularly capable of dispersing mortar in a hydraulic composition without conferring excessive viscosity on the mortar, particularly for use in a large amount of powder (particularly for use in grout mortar) which should be endowed with suitable viscosity and dispersed on the spot. In the prior techniques, however, a means of mixing an inorganic powder not contributing to dispersion of hydraulic compounds or a means of incorporating a large amount of salts is adopted, so there are worries about reduction in the efficiency of dispersion by the powdery dispersant or the deterioration of physical properties which may be caused by the powdery dispersant after hardening of the dispersant system.

[0005]

**:**T;

The object of the present invention is to provide a powdery dispersant which is excellent in pressure resistance and humidity resistance without hindering pumping etc., even if a polycarboxylic acid copolymer hardly dry-powdered at room temperature is industrially dry-powdered, and which can confer stable dispersibility on a hydraulic composition, in particular on a hydraulic composition for mortar grout.

[0006]

[Means to solve the problem]

The dispersant is a powdery dispersant for a hydraulic composition, which comprises at least one copolymer obtainable by polymerizing at least one vinyl monomer (a) represented by the formula (1):

[0007]

(1)

[8000]

In the formulla,

R1, R2: hydrogen atom or methyl group

R3: hydrogen atom or -COO(AO)nX

m: a number of 0 to 2

p: a number of zero or 1

AO: an alkylene group of the carbon number 2 to 4 or oxystyrene

group

Ţ

n: the average added mole number and a number of 2 to 300 X: hydrogen atom or an alkyl group of the carbon number of 1 to 18]

[0009]

[Chem 4]

$$R^{4}$$
 C= $C$   $COOM^{1}$ 

(2)

[0010]

wherein  $R^4$ ,  $R^5$  and  $R^6$  are the same as or different from one another and each represent a hydrogen atom, a methyl group or  $-(CH_2)_{m1}COOM^2$ ,  $-(CH_2)_{m1}COOM^2$  optionally being combined with  $-COOM^1$  or another  $-(CH_2)_{m1}COOM^2$  to form an anhydride,  $M^1$  and  $M^2$  of these groups not being present,  $M^1$  and  $M^2$  represent a hydrogen atom or a polyvalent metal and  $m_1$  is a number of 0 to 2,

[0011]

[Embodiment of the invention]

The present inventors have paid their attention to a polyvalent metal salt of a polycarboxylic acid-based dispersant being easily dry-powdered without any decreased dispersibility and have attempted to determine the most suitable structure of

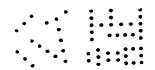
Ti

the polycarboxylic acid-based dispersant to perform pressure resistance and humidity resistance in a good balance between both. As a result, the present inventors have found that the added mole number of  $C_{2-4}$  oxyalkylene groups or oxystyrene groups (referred to hereinafter as specific AO groups) being present in the dispersant and the copolymering mole ratio  $M_a$  (mole %) of the monomer (a) of the dispersant are the most significant. That is, the pressure resistance tends to get better as the added number of the specific AO groups increases and  $M_a$  decreases. The humidity resistance, on the other hand, tends to get better as the added number of the specific AO groups increases and Ma The range to assure the good balance between increases. pressure resistance and humidity resistance is specified as the average number  $n_{M}$  of the specified AO groups added to the dispersant of 45 to 150 and  $M_{\rm a}$  of zero to 45 mole %. In the dispersant satisfying these requirements, the present inventors have further reached use of a polyvalent metal salt of said copolymer in order to achieve a good dry powdering and a good dispersibility. Hereinafter, the monomers (a) and (b), the copolymers etc. are described.

[0012]

#### <Monomer A>

The monomer (A) represented by formula (1) includes (half) esterified products of a polyalkylene glycol terminated by an alkyl group, such as methoxypolyethylene glycol, methoxypolypropylene glycol, methoxypolybutylene glycol, methoxypolystyrene glycol and ethoxypolyethylene



polypropylene glycol with (meth)acrylic acid or maleic acid; etherified products thereof with 3-methyl-3-butenyl alcohol or (meth)allyl alcohol; or adducts having ethylene oxide or propylene oxide added to (meth)acrylic acid, maleic acid, 3-methyl-3-butenyl alcohol or (meth)allyl alcohol. R<sub>3</sub> is preferably a hydrogen atom, p is preferably 1, and m is preferably 0. Ao is preferably an oxyethylene group. The monomer (a) is preferably an esterified product of alkoxy, particularly methoxypolyethylene glycol with (meth)acrylic acid. Two or more monomers (a) different in "n" may be used as a mixture thereof. n is preferably 5 to 200, more preferably 8 to 150.

[0013]

Ti.

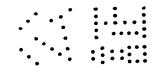
#### <Monomer (b)>

The monomer (b) represented by formula (2) is preferably a monocarboxylic acid monomer such as (meth)acrylic acid, crotonic acid etc., a dicarboxylic acid monomer such as maleic acid, itaconic acid, fumaric acid etc., or an anhydride thereof or a polyvalent metal salt thereof, for example an alkaline earth metal salt, more preferably (meth)acrylic acid or a polyvalent salt thereof, maleic acid or a polyvalent metal salt thereof and maleic anhydride, more preferably (meth)acrylic acid or an alkaline earth metal salt thereof, and most preferably (meth)acrylic acid.

[0014]

#### <Copolymer>

The copolymers used in the powdery dispersant of the

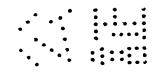


present invention can be produced in a known method by using the monomers (a) and (b). A plurality of monomers (a) and (b) can be used. Examples of methods for producing the same include solution polymerization methods exemplified in Japanese Patent Laid-Open No. 59-162163, Japanese Application Laid-Open 62-70250, No. Japanese Patent Application Application Laid-Open No. 62-78137 and US Patent Nos. 4870120 That is, the copolymers can be produced by and 5137945. polymerizing the vinyl monomers (a) and (b) in the ratio defined above in a suitable solvent. For example, the monomers may be reacted at 50 to 100 °C for 0.5 to 10 hours in a nitrogen atmosphere in water or  $C_{1-4}$  lower alcohol in the presence of a polymerization initiator such as ammonium persulfate, hydrogen peroxide etc. and if necessary in the presence of sodium hydrogen sulfite, mercaptoethanol etc.

#### [0015]

For production of the copolymers of the present invention, copolymerizable monomers such as acrylonitrile, styrene, alkyl (meth) acrylates  $(C_{1-12})$ (meth) acrylamide, acrylates which may have a hydroxyl group), methallyl sulfonic acid, styrene sulfonic acid, phosphoethyl methacrylate and sulfoethyl methacrylate can be used in combination with the monomers (a) and (b), but the starting monomers comprise preferably 98 to 100 % by weight of the monomers (a) and (b). [0016]

The weight average molecular weight of the copolymers used in the powdery dispersant of the present invention [determined

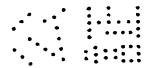


using polyethylene glycol standards in gel permeation chromatography with columns G4000 PWXL + G2500 PWXL (Tosoh Corp.) and eluent 0.2 M phosphate buffer/acetonitrile = 7/3 (ratio by volume)] is preferably in the range of 6,000 to 1,000,000, more preferably 10,000 to 200,000 and most preferably 55,000 to 150,000 from the viewpoint of dispersibility and surface hardness.

[0017]

At least part of the copolymer of the present invention forms a polyvalent metal salt. The salts may be derived from monomers or formed through neutralization after copolymerization reaction.

The polyvalent metal includes calcium, magnesium, aluminum etc., and calcium is particularly preferable. consideration of dry-powdering, the degree of polymerization with polyvalent metals is preferably 5 % or more, more preferably 10 % or more, more preferably 20 % or more, more preferably 40 % or more and most preferably 50 % or more. the degree of polymerization is too high, the resulting copolymers are poor in pumping because of excessive thickening, so the degree of polymerization is preferably 100 % or less, more preferably 90 % or less. This degree of neutralization is the ratio of the number of moles of total charged polyvalent metal salts to the number of moles of total carboxyl groups in the powdery dispersant, and can be calculated by quantifying the polyvalent metal salts in the powdery dispersant by induction binding plasma emission analysis.



[0018]

i

In the powdery dispersant of the present invention, a plurality of copolymers different in  $n_M$  and  $M_a$  can be used. If necessary, acid-form copolymers which are not polyvalent metal salts can also be used in combination.

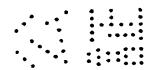
[0019]

<Powdery dispersant>

The resulting copolymers can be used as the dispersant after being powdered in a usual manner. Specifically, a spray drying method, a film drying method etc. can be mentioned. At the time of production, the copolymers can be powdered if necessary together with organic and/or inorganic compounds as carriers, but these carriers are preferably not used. The organic compounds are preferably high-molecular compounds, and the inorganic compounds are preferably blast furnace slag, siliceous sand, silica powder, fly ash and calcium carbonate. When carriers are used, the amount thereof in the finally obtained powdery dispersant is preferably 1 to 80 % by weight, particularly 5 to 30 % by weight.

[0020]

In the powdery dispersant (I) of the present invention, the average number  $n_{\scriptscriptstyle M}$  of specific AO molecules added is 45 to 150, and for pressure resistance and humidity resistance, the  $n_{\scriptscriptstyle M}$  is 50 or more, preferably 60 or more and most preferably 70 or more. For suppressing thickening of mortar and for pumping during production of the copolymers, the  $n_{\scriptscriptstyle M}$  is 150 or less, preferably 130 or less, more preferably 115 or less and most preferably



100 or less.

[0021]

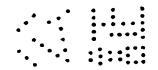
In the powdery dispersant of the present invention, the ratio  $M_a$  of the total monomer (a) to the total monomer (b) is  $(a)/[(a)+(b)] \times 100$  of 0 to 45 mole %. For humidity resistance  $M_a$  is preferably 5 mole % or more, more preferably 10 mole % or more, especially preferably 15 mole % or more. For pressure resistance the  $M_a$  is preferably 40 mole % or less.

[0022]

The  $n_{\scriptscriptstyle M}$  and  $M_a$  can also be calculated from the ratio of charged monomers (a) to (b) or determined by analyzing the final dispersant in  $^1H\text{-NMR}$ . In the present invention, the  $n_{\scriptscriptstyle M}$  and  $M_a$  of the dispersant were determined by analysis in  $^1H\text{-NMR}$ .

[0023]

the present invention, monovalent metal (preferably sodium salts) of the copolymers obtainable by polymerizing at least one vinyl monomer (a) with at least one vinyl monomer (b) can be used in combination. Some copolymers (acid form) consisting of the monomers (a) and (b) or some monovalent metal salts thereof are hardly dry-powdered at room dry-powdering can be improved temperature, but simultaneously using copolymers which are polyvalent metal salts at least partially, preferably entirely. The average value  $n_{MP}$  of n of the total monomers (a) constituting the polyvalent metal salts is preferably greater than the average value  $n_{\mbox{\tiny MM}}$  of n of the total monomers (a) in the copolymers (acid form) and/or monovalent metal salts thereof (that is,  $n_{MP} > n_{MM}$ ),



more preferably greater by 1 or more, further preferably by 2 or more and most preferably by 5 or more.

[0024]

To allow the polyvalent metal salt-type copolymers to be present in the powdery dispersant of the present invention, the monovalent metal salt-type copolymers may previously be mixed with the polyvalent metal salt-type copolymers and then dry-powdered, or the monovalent metal salt-type copolymers having low degrees of neutralization may be converted into copolymers containing polyvalent metal salts by neutralization with a polyvalent metal hydroxide, and insofar as the polyvalent metal salt-type copolymers are finally contained in the powdery dispersant, any method can be used.

[0025]

From the viewpoint of anti-foaming properties, an anti-foaming agent is desirably added to the powdery dispersant of the present invention. The anti-foaming agent includes those based on lower alcohols such as methanol and ethanol, silicones such as dimethyl silicone oil and fluorosilicone oil, mineral oils such as materials compounded with mineral oils and surfactants, phosphates such as tributyl phosphate, fatty acids or esters thereof, such as oleic acid, sorbitan oleic acid monoester, sorbitan oleic acid monoester, polyethylene glycol fatty ester and polyethylene/polypropylene glycol fatty ester, and nonionic materials such as polypropylene glycol, and polyethylene/polypropylene glycol alkyl ether. The antifoaming agent is preferably fatty acids or esters thereof, more



preferably polyethylene/polypropylene glycol fatty esters. The amount of the anti-foaming agent added to the powdery dispersant is preferably 0.01 to 10 % by weight, more preferably 0.05 to 5 % by weight and most preferably 0.1 to 3 % by weight. [0026]

From the viewpoint of water solubility for practical use, the powdery dispersant of the present invention comprises preferably 50 to 100 % by weight, more preferably 70 to 100 % by weight and most preferably 90 to 100 % by weight of the powdery dispersant whose particle diameter is 500  $\mu$ m or less.

[0027]

The powdery dispersant of the present invention can be used after being premixed with hydraulic compounds such as cement, gypsum etc. and if necessary with aggregate. The premix can be used in self-leveling materials, grout for tunnels, spraying mortar, shrink-free materials, refractory, gypsum plaster etc. The hydraulic compounds include Portland cement, blast furnace cement, silica cement, fly ash cement, alumina cement, natural gypsum, gypsum byproducts, etc., preferably Portland cement, alumina cement and natural gypsum, more preferably Portland cement and alumina cement.

[0028]

The powdery dispersant of the present invention is used in an amount of preferably 0.01 to 5 % by weight, more preferably 0.02 to 3 % by weight in terms of solid content in hydraulic compounds such as cement, gypsum etc.

[0029]



#### [EXAMPLE]

#### Production Example 1

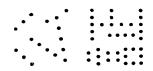
A glass reaction vessel equipped with a thermometer, a stirrer, a dropping funnel, a nitrogen inlet pipe and a reflux condenser was charged with 475 parts by weight of water, and the atmosphere therein was replaced by nitrogen. Then, the vessel was heated to 58  $^{\circ}\mathrm{C}$  in a nitrogen atmosphere, and 3 solutions, that is, a mixture of 295 parts by weight of methoxy polyethylene glycol monomethacrylate (monomer (a), n = 10) and 76.7 parts by weight of methacrylic acid, 44.9 parts by weight of 5 % aqueous 2-mercaptoethanol, and 85.2 parts by weight of 5 % aqueous ammonium persulfate, were simultaneously added dropwise thereto over 90 minutes. Then, the mixture was aged at the same temperature for 1 hour, and then 13.1 parts by weight of 5 % aqueous ammonium persulfate was added dropwise thereto over 30 minutes and thereafter aged at the same temperature for 2 hours. The reaction solution was neutralized by adding 52.7 parts by weight of calcium hydroxide and then cooled to give a copolymer having a weight average molecular weight of 36000 [Ca salt (degree of neutralization of 80 %)] (copolymer 2 in Table 1). The other similar copolymer Ca salts having degrees of neutralization of 80  $\pm$  10 %, shown in Table 1, were produced in an analogous manner.

[0030]

#### Production Example 2

The same glass reaction vessel as in Production Example

1 was charged with 266 parts by weight of water, and the



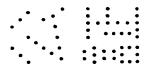
atmosphere therein was replaced by nitrogen. Then, the vessel was heated to 80  $^{\circ}$ C in a nitrogen atmosphere, and 3 solutions, that is, a mixture of 508.5 parts by weight of 60 % methoxy polyethylene glycol monomethacrylate (monomer (a), n = 120), 42.2 parts by weight of methoxy polyethylene glycol monomethacrylate (monomer (a), n = 9) and 36.6 parts by weight of methacrylic acid, 44.3 parts by weight of 5 % aqueous 2mercaptoethanol, and 51.7 parts by weight of 5 % aqueous ammonium persulfate, were simultaneously added dropwise thereto over 90 minutes. Then, the mixture was aged at the same temperature for 1 hour, and then 25.8 parts by weight of 5 % aqueous ammonium persulfate was added dropwise thereto over 30 minutes and thereafter aged at the same temperature for 2 hours. The reaction solution was neutralized by adding 25.2 parts by weight of calcium hydroxide and then cooled to give a copolymer having a weight average molecular weight of 68000 [Ca salt (degree of neutralization of 80 %)] (copolymer 17 in Table 1). The other similar copolymer Ca salts having degrees of neutralization of  $80\pm10$  %, shown in Table 1, were produced in an analogous manner.

[0031]

ĩ.

#### Production Example 3

Copolymer 8 [Ca salt (degree of neutralization of 80 %)] in Table 1 was produced in the same manner as in the method of producing a water-soluble vinyl copolymer described in Japanese Patent Application Laid-Open No. 7-309656 except that calcium hydroxide was used in place of sodium hydroxide.

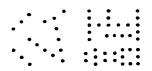


[0032]

ŧ.

#### Production Example 4

Copolymer 22 [Ca salt (degree of neutralization of 80 %)] in Table 1 was produced in the same manner as in the production method described in column 0042 in Japanese Patent Application Laid-Open No. 9-309756.



#### [0034]

(Note) The meanings of the symbols in the table are as follows. The degree of neutralization of any copolymer salts in the table is 80  $^{\pm}$  10 %.

MEPEG: methoxy polyethylene glycol monomethacrylate

METPEG: methoxy polyethylene glycol monoallyl ether

MAA: methacrylic acid

MSA: methallyl sulfonic acid

MA: maleic anhydride

Mw: weight average molecular weight

[0035]

#### Example 1

The copolymers shown in Table 1 were combined as shown in Table 2 to prepare dispersants which were then evaluated in the following manner. The results are shown in Table 2. Further, the  $n_{\scriptscriptstyle M}$  and  $M_{\scriptscriptstyle a}$  of each dispersant were measured in the following methods.

[0036]

#### (A) $n_{M}$ of the dispersant

The dispersant dissolved in water was dried under reduced pressure in a nitrogen atmosphere, dissolved at a concentration of 3 to 4 % in heavy water and measured by <sup>1</sup>H-NMR. From the integrated area of an alkoxy group (in this case, methoxy group) peak and the integrated area of an alkylene oxide group (in this case, ethylene oxide group) peak, the total number of H atoms in the ethylene oxide group was determined and then divided by the number of hydrogen atoms contained in one ethylene oxide

[0033]

è.

_											_		ī								í	_	ī	1	_
	M	<b>A</b>		36000	36000	46000	46000	21000	21000	61000	53000	41000	41000	63000	00099	00099	72000	29000	89000	00089	64000	61000	82000	45000	59000
	<u>+</u>	כפור		Na Salt	Ca Salt	Na Salt	Ca Salt	Na Salt	Ca Salt	Ca Salt	Ca Salt	Na Salt	Ca Salt	Ca Salt	Na Salt	Ca Salt									
	Weight-%	(a) + (b)		100	100	100	100	100	100	98.8	96.4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Others	Charge	molar	1900	١	1	I	ı	ı	ı	5	15	ı	ı	I	I	ı	I	ı	I	ı	I	1	I	I	I
ð		Туре		ı	1	I	I	ı	1	MSA	MSA	I	ı	I	ı	ı	1	J	ŀ	I	ļ	I	1	ŀ	1
ier(b)	Charge	molar	- 450	62	62	67	67	70	70	75	65	. 0/	70	70	80	80	65	85	85	75	70	75	45	55	70
Monomer(b)		Туре		MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MA									
		٦		l	ı	I	ı	l	1	I	ı	I	١	Ī	I	ı	I	I	I	6	25	09	-	Ι.	-
	a) – 2	Charge molar	ratio	J	.1	ı	ı	ı	ı	1	I	ŀ	I	ı	I	I	ŀ	ı	ı	15	15	15	ı	I	1
er(a)	?)	Туре		ı	l	ı	-	1	ı	1	I		I			l	I	1		MEPEG	MEPEG	MEPEG	1	1	-
Monomer(a)		u		유	10	25	25	09	09	50	50	90	90	100	120	120	120	140	160	120	90	90	120	90	70
	(a) - 1	Charge molar	ratio	38	38	33	33	30	30	20	20	30	30	30	20	20	35	15	15	10	15	10	55	45	30
	2)	Туре		MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	METPEG									
				-	7	က	4	2	9	7	∞	6	о <b>И</b> -	=	12	13	14	15	16	17	18	19	70	21	22
L													-14.	~	10		,								

able 1



group to give  $n_M$  of the dispersant. Measurement by  $^1H$ -NMR was conducted using "UNITY-INOVA500" (500 MNHz) manufactured by Varian Co., Ltd. under the following conditions: the number of data points, 64000; the measurement range, 10000.0 Hz; the pulse width (45° pulse), 60  $^{\mu}$ sec.; the pulse delay time, 30 sec.; and the measurement temperature, 25.0°C.

# (B) M, of the dispersant

[0037]

Ò

The dispersant dissolved in water was dried at room temperature in a nitrogen atmosphere, dissolved in heavy water and measured by <sup>1</sup>H-NMR (under the same conditions as described above). From an accumulated area (s) of an alkoxy group (in this case, methoxy group) peak and an accumulated area (S) of a main-chain alkyl group (in this case, methyl group) peak, [(S - s)/S] × 100 was calculated to determine the ratio M<sub>a</sub> of the monomer (a) to the monomer (b) in the entire dispersant.

#### (1-1) Dry-powdering properties

An aqueous solution of each dispersant in Table 1, whose concentration and amount were previously regulated so as to form a film of about 1 mm in thickness after drying, was placed in a flat vessel and dried at 105 °C for 2 hours. From the dried dispersant film, a test specimen of 40 mm × 15 mm was prepared and put between fingers at a site apart by about 1 cm from one end in the longer direction, and the test specimen was bent by bending force exerted from the other end. This test was conducted at a predetermined film temperature, and the behavior



was observed and evaluated in the following criteria. "Capable of powdering" was given to a specimen broken by the bending force, and "Not capable of powdering" was given to a specimen simply bent without breakage. The temperature of the film was regulated by leaving it in a non-hygroscopic state in a thermostatic chamber at a predetermined temperature for 2 hours.

 $\bigcirc$ : Capable of powdering at 40  $^{\circ}$ C

 $\bigcirc \sim \bigcirc$ : Capable of powdering at 30 °C, but liquefying or not capable of powdering at 40 °C

O: Capable of powdering at 20 °C, but liquefying or not capable of powdering at 30 °C

 $\triangle \sim \bigcirc$ : Capable of powdering at 10 °C, but liquefying or not capable of powdering at 20 °C

 $\triangle$ : Not capable of powdering at 10  $^{\circ}$ C

imes: Liquefying at 10  $^{\circ}$ C

[0039]

#### (1-2) Pressure resistance

 $250~{\rm cm}^3$  dispersant was charged into a polyethylene bag (volume:  $250~{\rm cm}^3$ ) and, in a sealed state, left at  $20~{\rm ^{\circ}C}$  with a loading of  $1000~{\rm kgf/m}^2$ . After 1 day and after 7 days, the degree of sifting through a 1410  $\mu$ m sieve was measured and evaluated for pressure resistance under the following criteria.

①: Degree of sifting of 95 % (exclusive) to 100 % (inclusive)

 $\bigcirc \sim \bigcirc$ : Degree of sifting of 90 % to 95 %

O: Degree of sifting of 80 % to 90 %

 $\triangle \sim \bigcirc$ : Degree of sifting of 70 % to 80 %



 $\triangle$ : Degree of sifting of 50 % to 70 %

 $\times$ : Degree of sifting of 50 % or less

[0040]

#### (1-3) Humidity resistance

50 g powdery dispersant (previously dried at 105 °C for 2 hours) was placed in a 300 ml beaker and left for 7 days in an open system in a thermostatic chamber at 25 °C under 40 % humidity, and the amount of absorbed water therein was determined from a change in the weight thereof, to evaluate humidity resistance under the following criteria.

①: Water content of 2 % or less (solid content: 98 % or more)

 $\bigcirc \sim \bigcirc$ : Water content of 2 % (exclusive) to 4 % (inclusive) (solid content: 96 % (inclusive) to 98 % (exclusive))

O: Water content of 4 % to 6 % (solid content: 94 % to 96 %)

 $\triangle \sim \bigcirc$ : Water content of 6 % to 8 % (solid content: 92 % to 94 %)

 $\triangle$ : Water content of 8 % to 10 % (solid content: 90 % to 92 %)

 $\times$ : Water content of more than 10 % (solid content: less than 90 %)

[0041]

### (1-4) Pumping (pump transportability)

The viscosity of an aqueous solution of the dispersant (active ingredient: 40 % by weight) at 20  $^{\circ}$ C was measured with a Brookfield rotational viscometer, to evaluate pump transportability under the following criteria.

O: Viscosity of 400 mPa's (inclusive) to 420 mPa's (exclusive)



 $\bigcirc \sim \bigcirc$ : Viscosity of 420 mPa's to 450 mPa's

 $\bigcirc$ : Viscosity of 450 mPa's to 500 mPa's

 $\triangle \sim \bigcirc$ : Viscosity of 500 mPa's to 600 mPa's

 $\triangle$ : Viscosity of 600 mPa's to 700 mPa's

X: Viscosity of 700 mPa's or more

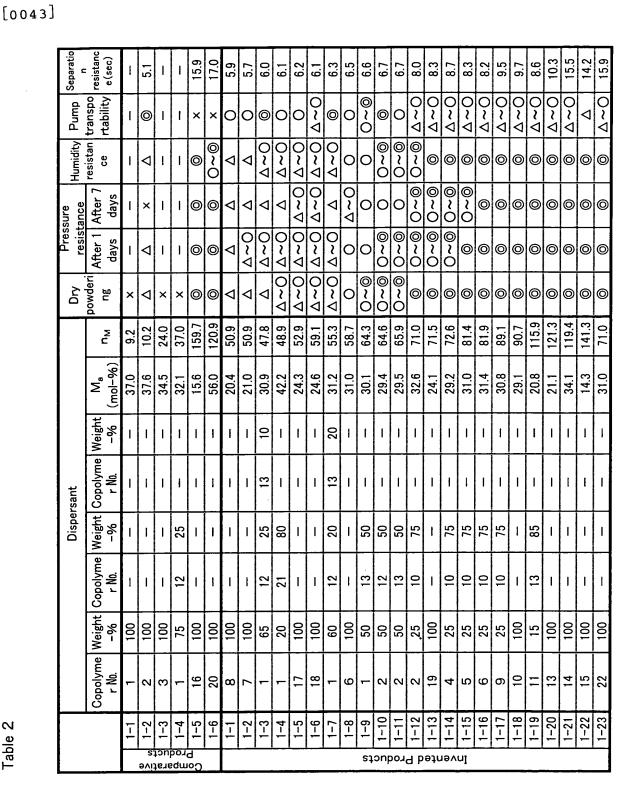
[0042]

#### (1-5) Separation resistance

The dispersant, 360 g water, 800 g cement and 1800 g fine aggregate were kneaded in a mortar mixer (in accordance with JIS R 5201.8), and the resulting mortar was packed in an inverted conical cylinder (device for measuring the dropping time of the mortar) of 300 mm in length having an upper inlet opening of 100 mm in diameter and a lower discharge opening of 20 mm in diameter in such a state that the lower discharge opening was closed, and then the mortar was cut by rubbing on the face of the upper inlet opening. By opening the lower discharge opening, the mortar was gravitationally dropped to determine the time (dropping time) elapsed until a hole in at least a part of the mortar was recognized by observing the upper inlet opening. A longer dropping time is indicative of higher viscosity of the concrete, thus indicating higher resistance to material separation. The amount of the dispersant added was regulated such that the mortar flow value was 290 mm  $^\pm$  10 mm.

Table 2

ċ



24



[0044]

As shown in Table 2, the dispersants as Comparative Products 1-1, 1-3 and 1-4 where the  $n_{\tt M}$  is small cannot be dry-powdered, and Comparative Product 2 even containing a polyvalent metal salt is poor in pressure resistance when the  $n_{\tt M}$  is low. Further, Comparative Product 1-5 where the  $n_{\tt M}$  is large is poor in pumping (pump transportability). On the other hand, Invented Products 1-1 to 1-23 are excellent in dry powdering, pressure resistance, humidity resistance, pump transportability and separation resistance.

[0045]

#### Example 2

(Taiheiyo Cement Corp.), 100 parts by weight of fine aggregate [siliceous sand (a mixture of Nos. 3, 4 and 5, manufactured by Takeori Kogyo-sho)], 0.0025 part by weight of a thickener [Metrose (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)], 0.02 part by weight of a retarder [sodium citrate (special grade)], 5 parts by weight of an expansive material [Denka CSA (Denki Kagaku Kogyo)], 0.0015 part by weight of a foaming agent (metal aluminum powder), the powdery dispersant in Table 3 and an anti-foaming agent [Foamlex 797 (Nicca Chemical Co., Ltd.)] in an amount shown in Table 3 were mixed to produce a grout material. Water was added to the grout material, and the mixture was kneaded for 3 minutes with a hand mixer to give slurry. This slurry was used in the following evaluation. The results are shown in Table 3.

[0046]



#### (2-1) Flowability

The dropping time (sec.) was measured by "PC Grout Test Method (JCSE-F531)" according to Japanese Society of Civil Engineering. However, the amount of the powdery dispersant added was regulated such that the flow value measured according to "JIS R 5201 Cement Physical Test Method" was 250 mm  $^{\pm}$  10 mm. [0047]

#### (2-2) Bleeding ratio

Determined by "PC Grout Test Method (Polyethylene Bag Method) (JCSE-F532)" according to Japanese Society of Civil Engineering.

[0048]

#### (2-3) Expansivity

Determined by "PC Grout Test Method (Vessel Method) (JCSE-F533)" according to Japanese Society of Civil Engineering.

[0049]

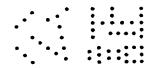
#### (2-4) Compression strength

The material aged for 28 days was measured according to "JIS R 5201 Cement Physical Test Method".

[0050]

			Powdery dispersant	y disper	sant			O	Dropping time (sec)	time (se			Expans	Compression
No.	Copolyme Weight Copoly r No. – 96 r No.	Weight -%	Copolyme r Nû.	me Weight -%	Anti- foaming agent	M <sub>a</sub> (mole- %)	Νu	Just after kneadi ng	Just after 30 After 60 After 90 kneadi minutes minutes	After 60 minutes	After 90 minutes	Dieeding ratio ivity strength(N/ (9%) (9%) mm²)	ivity (%)	strength(N/ mm²)
2-1	10	100	I	I	0.3	29.1	90.7	0.9	8.3	11.0	14.1	less than 0.5 +0.84	+0.84	99
2-2	10	100	_	l		29.1	90.7	5.8	8.3	11.0	13.9	less than 0.5 +0.83	£8.0+	25
2-3	1	50	13	20	0.3	30.1	62.9	5.8	8.1	10.6	13.4	less than 0.5 +0.83	+0.83	22
2-4	19	100	ı	ı	0.3	24.1	71.5 5.6	5.6	7.9	10.4	13.2	less than 0.5 +0.84	+0.84	25
2-5	22	100	I	I	0.3	31.0	71.0 5.1	5.1	7.2	9.8	11.5	less than 0.5 +0.85	+0.85	23
2-6	16	100	l		0.3	15.6	160.0	7.1	15.6 160.0 7.1 10.7 16.5	16.5	18.6	less than 0.5 +0.83	+0.83	29

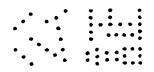
The weight-% of the anti-foaming agent is weight-% relative to the total amount of the copolymer.



The weight-% of the anti-foaming agent is weight-% relative to the total amount of the copolymer.

[0051]

As shown in Table 3, when the powdery dispersant of the present invention is used in mortar grout, mortar grout excellent in flowability, bleeding ratio, expansivity and compression strength is obtained. In particular, when an anti-foaming agent is used, compression strength is stabilized. For use in mortar grout, Ca salts (Nos. 2-1 to 2-4) of copolymers derived from ester type monomers indicate a longer dropping time and more stable separation resistance than those of a Ca salt (No. 2-5) of a copolymer derived from ether type monomers. On the other hand, there is the case where the flowability of No. 2-6 (Comparative Product) is deteriorated due to excessive thickening.



[Document name] ABSTRACT

[Abstract]

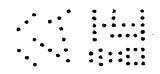
[Problems to be solved by the problem]

The present invention provides a powdery dispersant for hydraulic compositions, which is excellent in pumping before drying and in pressure resistance and humidity resistance.

[Means to be solve the problem]

A powdery dispersant comprising a copolymer obtained by polymerizing a specific vinyl monomer (a) such as an ethylenically unsaturated carboxylic acid derivative having a polyoxyalkylene group with a specific vinyl monomer (b) such as (meth)acrylic acid etc., wherein the average number of  $C_{2-4}$  oxyalkylene groups or oxystyrene groups added is 45 to 150, (a)/[(a) + (b)]  $\times$  100 ranges from 0 to 45 (mole-%), and at least part of the copolymer is a polyvalent metal salt.

[Selected Figure] None



# Particulars of Applicant

Identification Number

[000000918]

1. Date of Changing

August 24, 1990

[Reasons of Changing]

New Registration

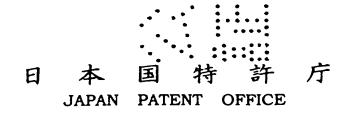
Address

14-10, Nihonbashi-Kayabacho

1-chome, Chuo-ku, Tokyo

Name

Kao Corporation



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月28日

出願番号

Application Number:

特願2000-361126

出 願 人 Applicant(s):

花王株式会社

2001年 6月20日





整理番号=100KO206

• \* 平成12年11月28日

【書類名】

特許願

【整理番号】

100K0206

【提出日】

平成12年11月28日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

CO4B 24/32

【発明者】

【住所又は居所】

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】

柴 大介

【発明者】

【住所又は居所】

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

【氏名】

代田 協一

【特許出願人】

【識別番号】

000000918

【氏名又は名称】

花王株式会社

【代理人】

【識別番号】

100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】

古谷 馨

【電話番号】

03 (3663) 7808

【選任した代理人】

【識別番号】

100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】

溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書

要

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

特願2000-361126

126 中放12年11月268

【書類名】

明細書

- 【発明の名称】 水硬性組成物用粉末分散剤

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるビニル系単量体(a)の1種以上と下記一般式(2)で表されるビニル系単量体(b)の1種以上とを重合して - 得られる共重合体の一種以上を含有する水硬性組成物用の粉末分散剤であって、

該分散剤における炭素数  $2\sim4$ のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基の付加モル数の平均値が  $45\sim150$  であり、単量体 (a) と単量体 (b) の割合が (a) / ((a) + (b)) × 100=0 モル%超 45 モル%以下であり、且つ前記共重合体の少なくとも一部が多価金属塩である粉末分散剤。

## 【化1】

$$R^{1} \qquad R^{2}$$

$$C = C \qquad (CH_{2})_{m}(CO)_{p}O(AO)_{n} \qquad X$$

$$(1)$$

〔式中、

R¹, R²:水素原子又はメチル基

R<sup>3</sup>: 水素原子又は-COO(AO) n N

m:0~2の数

p:0又は1の数

AO:炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

n, 平均付加モル数であり2~30,000数

X:水素原子又は炭素数1~18のアルキル基

を表す。〕

## 【化2】

$$R^4$$
 $C=C$ 
 $R^5$ 
 $C=C$ 
 $COOM^1$ 

平成12年11月28日

·〔式中、

 $R^4 \sim R^6$ :同一でも異なっていても良く、それぞれ水素原子、メチル基又は  $(C H_2)_{m_1}COOM^2$ であり、 $(CH_2)_{m_1}COOM^2$ は $COOM^1$ 又は他の  $(CH_2)_{m_1}COOM^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の $M^1$ ,  $M^2$ は存・在しない。

M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>: 水素原子又は多価金属

m1:0~2の数

を表す。〕

【請求項2】 前記共重合体の全てが多価金属塩である請求項1記載の水硬性組成物用の粉末分散剤。

【請求項3】 請求項1又は2記載の粉末分散剤と水硬性化合物とを含有する水硬性組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する分野】

本発明は、セメント、石膏等の水硬性化合物用、特にグラウトモルタル用途の粉末分散剤及びこれを含有する水硬性組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】

水硬性化合物用分散剤として、ポリカルボン酸系共重合体1価金属塩は、分散性が高いという利点を有し、通常液状品として使用されているが、更に利便性を高めるために、粉末状の分散剤とし、水硬性化合物や骨材等の粉体材料と予め混合(プレミックス)された製品が開発されている。

しかしながら、ポリカルボン酸系共重合体1価金属塩は、室温で乾燥粉末化しにくかったり、乾燥粉末化できたとしても、長期保存安定性、すなわち使用されるまでに、包装内の圧力により凝着等を生じないこと(耐圧性)、吸湿による凝着、分散性能劣化を生じないこと(耐湿性)を高度な水準で満たさない。

[0003]

平成12年11月28日

粉末分散剤を得る方法として、特許2669761号には、液状のポリカルボ-ン酸系共重合体と無機粉末を噴霧乾燥する方法が、特開平9-309756号公報には、アルキレンオキサイド付加モル数の小さいポリアルキレングリコールアルケニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体を多価金属塩にする方法が、特開平11-31044号公報には、水溶性ビニル共重合体と水難溶性の特定の金属塩もしくは金属水酸化物とを併用する方法が、特開2000-26145号公報には、アルキレンオキサイドの平均付加モル数が20~109の特定構造の(メタ)アクリレート系セメント分散剤を乾燥粉末化する方法が開示されている

[0004]

## 【発明が解決しようとする課題】

粉末分散剤を、工場生産レベルで多量に、しかも、必ずしも温湿度の調整されていない環境で使用する場合は、より一層耐圧性や耐湿性を向上させたものが望まれる。一方で、分散性能、特に、水硬性組成物のモルタルに過剰な粘性を付与せずに分散することができ、特に現場で多量の粉体に適正な粘性を付与して分散する必要のある用途(特に、グラウトモルタル用途)に有用な粉末分散剤が望まれている。しかし、従来の技術では、水硬性化合物の分散には寄与しない無機粉体と混合したり、多量に塩を含有させる等の手段を採用しているため、粉末分散剤としては、分散効率が低下したり、また、分散系が硬化した後に物性劣化の原因になりうる等の懸念がある。

[0005]

本発明は、室温では乾燥粉末化しにくいポリカルボン酸共重合体について、乾燥粉末化を工業的に行う場合に、ポンプ輸送等に支障がなく、また耐圧性と耐湿性に優れ、且つ水硬性組成物、特にモルタルグラウト用水硬性組成物に安定した分散状態を付与できる粉末分散剤を提供することを課題とする。

[0006]

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式(1)で表されるビニル系単量体(a)の1種以上と下記一般式(2)で表されるビニル系単量体(b)の1種以上とを重合して得られ

特願2000-361126

る共重合体の一種以上を含有する水硬性組成物用の粉末分散剤であって、

- 該分散剤における炭素数 2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基の付加モル数の平均値が 45~150であり、単量体(a)と単量体(b)の割合が(a)/[(a)+(b)]×100=0モル%超 45モル%以下であり、且つ前記共重合体の少なくとも一部が多価金属塩である粉末分散剤、並びに該粉末-分散剤と水硬性化合物とを含有する水硬性組成物に関する。

[0007]

[化3]

$$R^{1} \qquad R^{2}$$

$$C = C \qquad (1)$$

$$R^{3} \qquad (CH_{2})_{m}(CO)_{p}O(AO)_{p} - X$$

[0008]

〔式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>:水素原子又はメチル基

R<sup>3</sup>: 水素原子又は-COO(AO)<sub>n</sub>X

m:0~2の数

p:0又は1の数

AO:炭素数2~4のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基

n:平均付加モル数であり2~300の数

X:水素原子又は炭素数1~18のアルキル基

を表す。〕

[0009]

【化4】

$$\begin{array}{ccc}
R^{4} & R^{5} \\
C = C & (2)
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
R^{6} & COOM^{1}
\end{array}$$

[0010]

. 〔式中、

 $R^4 \sim R^6$ :同一でも異なっていても良く、それぞれ水素原子、メチル基又は  $(C H_2)_{m_1}COOM^2$ であり、 $(CH_2)_{m_1}COOM^2$ は $COOM^1$ 又は他の  $(CH_2)_{m_1}COOM^2$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の $M^1$ ,  $M^2$ は存・在しない。

M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>: 水素原子又は多価金属

m1:0~2の数

を表す。〕

[0011]

#### 【発明の実施の形態】

本発明者等は、ポリカルボン酸系分散剤の多価金属塩が、乾燥粉末化が容易であり分散性も低下しないことに注目し、ポリカルボン酸系分散剤の耐圧性と耐湿性の両方をバランス良く発現させるために最も適した構造を決めることを試みた結果、分散剤中に存在する炭素数  $2 \sim 4$  のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基(以下、特定AOと表記する)の付加モル数と分散剤中の単量体(a)の共重合モル比 $M_a$ (モル%)の関与が極めて大きいことを見出した。すなわち、耐圧性は特定AOの付加モル数が増大し $M_a$ が減少する程良好となる傾向があり、一方、耐湿性は特定AOの付加モル数が増大し $M_a$ が増大する程良好となる傾向があることを見出した。そして、耐圧性と耐湿性の両者がバランス良く発現する範囲として、分散剤中の特定AOの付加モル数の平均値 $m_M$ を45~150、 $m_A$ を0モル%超45モル%以下と規定したものである。更に、この規定を満たす分散剤において、優れた乾燥粉末性、更には優れた分散性を得るために、該共重合体の多価金属塩を使用することを定めたものである。以下、単量体(a)、(b)、共重合体等について説明する。

[0012]

## <単量体(a)>

一般式(1)で表される単量体(a)としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリブチレングリコール、

平成12年11月28日・

メトキシポリスチレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸、マレイン酸との(ハーフ)エステル化物や、3-メチル-3-ブテニルアルコール、(メタ)アリルアルコールとのエーテル化物、及び(メタ)アクリル酸、マレイン酸、3-メチル-3-ブテニルアルコール、(メタ)アリルアルコールへのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物が挙げられる。R<sup>3</sup>は水素原子が好ましく、pは1が好ましく、mは0が好ましい。AOはオキシエチレン基が好ましい。単量体(a)としては、アルコキシ、特にはメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物がより好ましい。なお、nの異なる二種以上の単量体(a)を混合して用いてもよい。nは5~200、特に8~150が好ましい。

[0013]

## <単量体(b)>

また、一般式(2)で表される単量体(b)としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体、又はこれらの無水物もしくは多価金属塩、例えばアルカリ土類金属塩が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸又はその多価金属塩、マレイン酸又はその多価金属塩、無水マレイン酸、更に好ましくは(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ土類金属塩、特に好ましくは(メタ)アクリル酸である。

[0014]

#### <共重合体>

本発明の粉末状分散剤に用いられる共重合体は、上記単量体(a)及び(b)を用いて、公知の方法で製造することができる。単量体(a)、(b)は、それぞれ複数使用することができる。その製造法の例として、特開昭59-162163号公報、特開昭62-78137号公報、米国特許第4870120号、米国特許第5137945号等に例示の溶液重合法が挙げられる。即ち、適当な溶媒中で、上記ビニル系単量体(a)、(b)を上記の如き割合で組み合わせて重合させることによって製造可能である。例えば

平成12年1-1-月2-8日 百 7/ 70

、水や炭素数1~4の低級アルコール中、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の - 重合開始剤の存在下、必要ならば亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノール 等を添加し、窒素雰囲気下50~100℃で0.5~10時間反応させればよい

#### [0015]

また、本発明の共重合体を製造するにあたり、更に、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、(メタ)アクリル酸アルキル(水酸基を有していてもよい炭素数 1~12のもの)エステル、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ホスホエチルメタクリレート、スルホエチルメタクリレート等の共重合可能な単量体を併用できるが、原料単量体中、単量体(a)と(b)を合計で98~100重量%含有することが好ましい。

## [0016]

本発明の粉末状分散剤に用いられる共重合体の重量平均分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、ポリエチレングリコール換算、カラム:G4000PWXL+G2500PWXL(東ソー(株)製)、溶離液:0.2Mリン酸緩衝液/アセトニトリル=7/3(体積比)〕は、分散性及び表面硬度の観点から、6+100万の範囲が良く、1万~20万がまり好ましく、5.5万~15万が更に好ましい。

#### [0017]

本発明の共重合体は、少なくとも一部が多価金属との塩を形成している。塩は、単量体に由来するものでも、共重合反応後に中和して形成されたものでもいずれでもよい。多価金属としてはカルシウム、マグネシウム、アルミニウム等が挙げられるが、カルシウムが特に好ましい。また、多価金属による中和度は、乾燥粉末性を考慮すると、5%以上が好ましく、10%以上がより好ましく、20%以上が更に好ましく、40%以上がより更に好ましく、50%以上が最も好ましい。また、中和度があまり高いと過度の増粘によりポンプ輸送性が低下するので、好ましくは100%以下、更に好ましくは90%以下である。なお、この中和度は、粉末分散剤中のカルボキシル基の総モル数に対する多価金属塩の総電荷モル数の割合であり、粉末分散剤中の多価金属塩を、誘導結合プラズマ発光分析に

平成12年1-1月2-8日・

よって定量することで算出される。

[0018]

本発明の粉末分散剤においては、前記 n M や M a が異なる共重合体を複数使用することができる。また、多価金属塩となっていない酸型の共重合体を適宜併用することもできる。

[0019]

#### <粉末分散剤>

得られた共重合体は、公知の方法で粉末化して分散剤に用いることができる。 具体的には、噴霧乾燥法、薄膜乾燥法等が挙げられる。また製造時に要すれば有 機化合物及び/または無機化合物を担体として粉末化することも可能であるが、 これらの担体を使用しない方が好ましい。有機化合物としては高分子化合物が好 ましく、無機化合物としては高炉スラグ、珪砂、珪石粉末、フライアッシュ、炭 酸カルシウムが好ましい。担体を用いる場合は、最終的に得られる粉末状分散剤 中の量が、1~80重量%、特に5~30重量%となるように用いるのが好ましい。

[0020]

本発明の粉末分散剤中の特定A〇の付加モル数の平均値 $n_M$ は $45\sim150$ であり、耐圧性、耐湿性の点から、 $n_M$ は50以上、更に<math>60以上、特に70以上が好ましい。また、共重合体の製造時のポンプ輸送性やモルタルの増粘抑制等の点から、 $n_M$ は150以下、更に130以下、より更に115以下、特に100以下が好ましい。

[0021]

また、本発明の粉末分散剤中の全単量体 (a) と全単量体 (b) の割合 $M_a$ は、 (a) / [(a) + (b)]  $\times$  100=0モル%超45モル%以下であり、耐湿性の点から、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、特に好ましくは15モル%以上である。また、耐圧性の点から、好ましくは40モル%以下である。

[0022]

ここで、n<sub>M</sub>及びM<sub>a</sub>は、単量体(a)、(b)の仕込み比率から算出すること

平成12年11月28日

もできるが、最終分散剤を $^{1}$ H-NMRで分析することにより、求めることがで . きる。本発明では、 $^{1}$ H-NMRを測定して求めた $_{M}$ 及び $_{Ma}$ を分散剤の値として採用する。

#### [0023]

本発明では、前記ビニル系単量体(a)の1種以上と前記ビニル系単量体(b)の1種以上とを重合して得られる共重合体の1価金属塩、好ましくはナトリウム塩を併用することができる。単量体(a)及び(b)からなる共重合体(酸型)又はその1価金属塩の中には、室温で乾燥粉末化しにくいものもあるが、少なくとも一部、好ましくは全部が多価金属塩となっている共重合体を併用することで、乾燥粉末性が向上する。多価金属塩を構成する全単量体(a)のnの平均値nμμは、共重合体(酸型)及び/又はその1価金属塩における全単量体(a)のnの平均値nガルよりも大きい(すなわち、nμρ>nμμ)ことが好ましく、より好ましくは1以上、更に好ましくは2以上、特に好ましくは5以上大きいことである。

#### [0024]

本発明の粉末分散剤中に多価金属塩型の共重合体を存在させるためには、予め 1 価金属塩型と多価金属塩型を混合して乾燥粉末化してもよいし、中和度の低い 1 価金属塩型を多価金属水酸化物で中和して多価金属塩を含む共重合体として存在させてもよく、最終的に多価金属塩型の共重合体が含有されていればどのよう な方法でもよい。

#### [0025]

本発明の粉末状分散剤には、消泡性の観点から、消泡剤を添加することが望ましく、消泡剤としては、メタノール、エタノール等の低級アルコール系、ジメチルシリコーンオイル、フルオロシリコーンオイル等のシリコーン系、鉱物油と界面活性剤の配合品等の鉱物油系、リン酸トリブチル等のリン酸エステル、オレイン酸、ソルビタンオレイン酸モノエステル、ソルビタンオレイン酸モノエステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレン/ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル等の脂肪酸又はそのエステル系、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン/ポリプロピレングリコール、ポリエチレン/ポリプロピレングリコールアルキルエーテル等のノニオン系

平成12年1-1-月2-8日

が挙げられる。好ましくは、脂肪酸又はそのエステル系であり、更に好ましくは ・ポリエチレン/ポリプロピレングリコール脂肪酸エステルである。消泡剤の添加 量は粉末状分散剤中に0.01~10重量%が好ましく、0.05~5重量%が 更に好ましく、0.1~3重量%が特に好ましい。

[0026]

本発明の粉末状分散剤は、実用における水溶解性の観点から、粒子径が500  $\mu$  m以下のものを50~100重量%含有することが望ましく、より好ましくは70~100重量%、更に好ましくは90~100重量%である。

[0027]

本発明の粉末状分散剤は、セメント、石膏等の水硬性化合物、必要に応じさらに骨材とプレミックスして使用することができる。該プレミックスは、セルフレベリング材、トンネル用グラウト、吹き付けモルタル、無収縮材、耐火物、石膏プラスター等に使用出来る。水硬性化合物としては、ポルトランドセメント、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、アルミナセメント、天然石膏、副成石膏等が挙げられる。好ましくは、ポルトランドセメント、アルミナセメント、天然石膏であり、更に好ましくはポルトランドセメント、アルミナセメントである。

[0028]

本発明の粉末状分散剤は、セメント、石膏等の水硬性化合物に対して固形分で 0.01~5重量%が好ましく、0.02~3重量%が更に好ましい。

[0029]

【実施例】

#### 製造例1

温度計、撹拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水475重量部を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で58℃まで昇温した後、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(単量体(a)、n=10)295重量部、メタクリル酸76.7重量部を混合した液と、5%-2-メルカプトエタノール水溶液44.9重量部と、5%-過硫酸アンモニウム水溶液85.2重量部の3液を同時に滴下し、3液とも90分かけ

て滴下を終了させた。次に同温で1時間熟成した後、5%-過硫酸アンモニウム - 水溶液13.1重量部を30分かけて滴下し、滴下後同温で2時間熟成させた。 更に、水酸化カルシウム52.7重量部を加えて中和した後、冷却し、重量平均分子量36000の共重合体〔Ca塩(中和度80%)〕(表1中の共重合体2)を得た。表1中の他の類似する共重合体のCa塩もこれに準じて中和度80±10%で製造した。

[0030]

## 製造例2

製造例1と同様のガラス製反応容器に、水266重量部を仕込み窒素置換を行った。続いて窒素雰囲気下で80℃まで昇温した後、60%-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(単量体(a)、n=120)水溶液508.5 重量部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(単量体(a)、n=9)42.2 重量部、メタクリル酸36.6 重量部を混合した液と、5%-2-メルカプトエタノール水溶液44.3 重量部と、5%-過硫酸アンモニウム水溶液51.7 重量部の3液を同時に滴下し、3液とも90分かけて滴下を終了させた。次に同温で1時間熟成した後、5%-過硫酸アンモニウム水溶液25.8 重量部を30分かけて滴下し、滴下後同温で2時間熟成させた。更に、水酸化カルシウム25.2 重量部を加えて中和した後、冷却し重量平均分子量68000の共重合体 [Ca塩(中和度80%)] (表1中の共重合体17)を得た。表1中の他の類似する共重合体のCa塩もこれに準じて中和度80±10%で製造した。

[0031]

#### 製造例3

特開平7-309656号公報の水溶性ビニル共重合体の製造方法に準じ、ただし水酸化ナトリウムに代えて水酸化カルシウムを用いて、表1の共重合体18 〔Ca塩(中和度80%)〕を製造した。

[0032]

#### 製造例4

特開平9-309756号公報の段落0042記載の製造方法に準じて表1の

提出日 平成12年**1·1** 特願2000-361126

共重合体20〔Ca塩(中和度80%)〕を製造した。

[0033]

【表1】

F			T	;	;	;	;			;	:	;	:	;	:		:	;	:	:	;	•	<del>-</del>	;
	3	Š	36000	36000	46000	46000	21000	21000	61000	53000	41000	41000	63000	00099	00099	72000	59000	89000	68000	64000	61000	82000	45000	59000
	4	면	Na植	Ca植	Na插	Ca插	Na插	Ca描	Ca描	Ca植	Na插	Ca植	Ca插	Na猫	Cata ata	Ca插	Ca插	Ca植	Ca描	Ca插	Ca猫	Ca植	Ca插	Cata ata
	(a)+(b)	重車%	90	100	100	100	100	100	98.8	96.4	100	100	100	100	100.	100	100	100	100	100	100	100	100	100
その他	5	まれておれて	1	ı	ı	١	1	ı	5	15	ı	ı	1	1	J	ı	1	ì	ı	ı	ı	ı	1	ı
120		種類	1	1	1	1	ı	ļ	MSA	MSA	ı	1	١	ı	ı	ı	ı	1	1	ı	1	1	ı	
単量体(b)	1	は 込 込 出	62	62	67	67	70	02	75	65	70	5	5	8	8	65	85	85	75	2	75	45	55	۶
唐曹		種類	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MAA	MA									
		, E		ı	1	١	ı	1	ı	1	ı	1	İ	ı	١	1	ı	1	6	25	09	ı	ı	1
	(a) 2	在 机比	ı	1	ı	ı	1	1	1	ı	1	١	1	1	ı	1	1	1	15	15	15	1	1	1
<b>ķ</b> (а)	)	種類	I	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	ı	1	1	MEPEG	MEPEG	MEPEG	ı	1	-
単置体(a)		u	10	10	25	25	9	9	20	20	90	90	100	120	120	120	140	160	120	90	90	120	09	2
	(a) — 1	仕込 む比	38	38	33	33	30	30	20	20	30	30	30	20	20	35	15	15	10	15	10	55	45	8
	<sup>3</sup> )	種類	DEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	MEPEG	METPEG								
			-	7	က	4	ω	9	7	ω	တ	比·#	= 4	休 12	:	4	15	16	-	<u></u>	13	20	21	22
<u> </u>			L							_		· 1 \ 40	4 4		_									

[0034]

- (注)表中の記号は以下の通りである。また表中の共重合体の塩は、全て中和度 80±10%である。
- ・MEPEG:メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

平成12年11月28日

METPEG:メトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル

・MAA:メタクリル酸

MSA:メタリルスルホン酸

MA:無水マレイン酸

· Mw:重量平均分子量。

[0035]

## 実施例1

表 1 に示す共重合体を表 2 のように組み合わせて分散剤を調製し、以下の評価を行った。結果を表 2 に示す。また、分散剤の $n_M$ 及び $M_a$ を以下の方法で測定した。

[0036]

#### (A) 分散剤のn<sub>M</sub>

水に溶解した分散剤を窒素雰囲気中で減圧乾燥したものを、 $3\sim4\%$ の濃度で重水に溶解し、 ${}^{1}$ H-NMRを測定する。アルコキシ基(この場合はメトキシ基)のピークの積分値とアルキレンオキサイド基(この場合はエチレンオキサイド基)のピークの積分値とから、エチレンオキサイド基のHの総数を求め、エチレンオキサイド基1個に含まれる水素原子の数で除した値を分散剤の $n_M$ とする。なお、 ${}^{1}$ H-NMRの測定は、Varian社製「UNITY-INOVA500」(500MHz)を用い、データポイント数64000、測定範囲10000.0Hz、パルス幅(45°パルス) $60\mu$ sec、パルス遅延時間30sec、測定温度25.0の条件で行った。

[0037]

#### (B) 分散剤のM<sub>a</sub>

水に溶解した分散剤を窒素雰囲気中で室温乾燥したものを重水に溶解し、 $^{1}$ H -NMRを測定する(条件は上記と同じ)。アルコキシ基(この場合はメトキシ基)のピークの積分値 s と主鎖のアルキル基(この場合はメチル基)のピークの積分値 S とから、  $[(S-s)/S] \times 100$  を計算し、分散剤全体の単量体(a)と単量体(b)の割合 $M_a$ を求める。

[0038]

平成 1 2 年 1 1 月

# (1-1) 乾燥粉末性

表1の分散剤の水溶液を、乾燥後の膜厚が約1mmとなるように濃度及び量を 調整して平坦な容器に入れ、105℃で2時間乾燥する。乾燥した分散剤薄膜か ら40mm×15mmの試験片を作製し、長手方向の一端から約1cmの箇所を 指で挟み、他端から手で曲げ力を加える。この試験を所定の薄膜温度で実施し、 その際の挙動を観察し、下記の基準で評価した。その際、この曲げ力で破断する ものを「粉末化可能」とし、破断せずに単に曲がるものは「粉末化不能」とした 。また、薄膜の温度調整は、吸湿しない状態で所定温度の恒温室に2時間放置す ることで行った。

○:40℃で粉末化可能

○~○:30℃で粉末化可能であるが、40℃で液状もしくは粉末化不能

○:20℃で粉末化可能であるが、30℃で液状もしくは粉末化不能

△~○:10℃で粉末化可能であるが、20℃で液状もしくは粉末化不能

△:10℃で粉末化不能

×:10℃で液状。

[0039]

#### (1-2) 耐圧性

分散剤をポリエチレン製の袋(容量  $250 \text{ cm}^3$ ) に  $250 \text{ cm}^3$ 充填し、密封 した状態で $1000 \, \text{kg} \, \text{f} / \text{m}^2$ の荷重をかけた状態で、 $20 \, \text{C}$ で放置した。 1 日後及び7日後に1410μm篩通過率を測定し、下記の基準で耐圧性を評価し た。

○:篩通過率95%超100%以下

○○○:
6
6
6
6
7
8
8
7
8
8
8
9
8
8
8
9
9
8
8
8
9
9
8
8
8
9
9
8
8
9
9
8
8
9
9
8
8
9
9
8
8
9
9
8
8
9
9
8
8
9
9
8
8
9
8
8
9
8
8
9
8
8
8
9
8
8
8
9
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8
8</p

○: 篩通過率80%超90%以下

△~○:篩通過率70%超80%以下

△:篩通過率50%超70%以下

×:篩通過率50%以下。

[0040]

(1-3) 耐湿性

平成12年1.1月28日:

300mlビーカーに粉末分散剤(予め105℃で2時間乾燥済のもの)50 gを入れ、温度25℃、湿度40%の恒温室内に開放系にて7日間放置し、重量 変化から吸湿水分量を求め、以下の基準で耐湿性を評価した。

- ◎:水分量2%以下(固形分率98%以上)
- ○~◎:水分量2%超4%以下(固形分率96%以上98%未満)
  - ○:水分量4%超6%以下(固形分率94%以上96%未満)
- △~○:水分量6%超8%以下(固形分率92%以上94%未満)
  - △:水分量8%超10%以下(固形分率90%以上92%未満)
  - ×:水分量10%超(固形分率90%未満)。

[0041]

#### (1-4) ポンプ輸送性

分散剤の水溶液(有効成分40重量%)の20℃の粘度を、B型回転粘度計を 用いて測定し、以下の基準でポンプ輸送性を評価した。

- ○:粘度400mPa・s以上420mPa・s未満
- ○~◎: 粘度420mPa・s以上450mPa・s未満
  - ○:粘度450mPa・s以上500mPa・s未満
- △~○: 粘度500mPa・s以上600mPa・s未満
  - △:粘度600mPa・s以上700mPa・s未満
  - ×: 粘度700mPa・s以上。

[0042]

#### (1-5) 分離抵抗性

分散剤、水360g、セメント800g、細骨材1800gをモルタルミキサー(JIS R 5201.8準拠)で混練して得たモルタルを、上部投入開口部直径が100mm、下部排出開口部直径が20mm、長さが300mmである逆円錐台状の筒(モルタルの流下時間測定装置)に、下部排出開口部を閉じた状態で詰め、上部投入開口の面で擦り切った後、下部排出開口を開放してモルタルを自然流下させ、上部投入開口から目視で観察したときにモルタルの少なくとも一部に孔が確認されるまでの時間(流下時間)を測定した。流下時間が大きいほどコンクリートの粘性が高く、材料分離抵抗性が強い。なお、分散剤の添加量は

Z成12年11月28日

、モルタルフロー値が290mm±10mmとなるよう調整した。

[0043]

【表2】

	#1	Γ-	-	_	_	-	-	Т	_				]	<u> </u>	Ι	Τ		Ϊ.	-	-	Г			Π		П		1	Ĭ.,	T
次	( ( ( ( ( ( ( ( ( ( ( ( ( ( ( ( ( ( (	1	5.1	١	١	15.9	17.0	5.9	5.7	6.0	6.1	6.2	6.1	6.3	6.5	9.9	6.7	6.7	8.0	8.3	8.7	8.3	8.2	9.5	9.7	8.6	10	15.5	14.2	15.9
*.,7	輸送性	-	0	1		×	×	0	0	0	0	0	0~∇	0	0	@~ O	0	0	! ₹	0~7	} }	₹	0~∇	0~∇	0~∇	0~∇	0~∇	0~∇		0~∇
	可湿性	1	◁	ı	ı	0	<b>©~</b> 0	⊲	٥	. ≀	. ₹	0~∇	: ≀	! ₹	0	0	! ≀	! ≀	©~ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
型	7日後	1	×	ı	١	0	0	◁	◁	٥	٥	0~∇	0~∇	۵	0~∇	0	0	0	₹	₹	<b>©~</b> 0	₹.	0	0	0	0	0	0	0	0
耐圧性	1日後	1	◁	ı	ı	0	0	V	?	0~∇	₹.	₹.	≀	. ≀	0	0	₹	≀	` }	₹ ?	<b>⊚</b> ~O	0	0	0	0	0	0	0	0	0
野婦	粉末性	×	◁	×	×	0	0	∇	٥	◁	0~∇	0~∇	ĩ	0~∇	0	₹	@~ O		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	C M	9.2	10.2	24.0	37.0	159.7	120.9	50.9	50.9	47.8	48.9	52.9	59.1	55.3	58.7	64.3	64.6	62.9	71.0	71.5	72.6	81.4	81.9	89.1	90.7	115.9	121.3	119.4	141.3	71.0
	M <sub>a</sub> (モル%)	37.0	37.6	34.5	32.1	15.6	56.0	20.4	21.0	30.9	42.2	24.3	24.6	31.2	31.0	30.1	29.4	29.5	32.6	24.1	29.2	31.0	31.4	30.8	29.1	20.8	21.1	34.1	14.3	31.0
	重量%	1	1	1	ı	١	_	_	ı	10	1	ı	ı	20	ı	ı	ı	ı	ı	ı	ı	ı	ı	ı	ı	ı	ì	١	ı	ı
英	共重合体 No.	1	ı	ı	1	ı	1	ì	ı	13	1	ı	i	13	ı	ı	ı	i	ı	ı	1	1	ı	1	I	ı	ı	١	ı	_
分散剤	重量%	1	ı	ı	25	١	,	ı	ı	25	8	ı	١	20	ı	20	50	50	75	ı	75	75	75	75	J	85	1	ı	ı	ı
	共童合体 No.	1	1	1	12	ı		ı	1	12	21	1	1	12	1	13	12	13	10	ı	10	10	10.	10	ı	13	i	ı	ı	1
	重量%	9	2	5 8	75	9	8	100	8	65	20	2	8	90	28	50	20	20	25	100	25	25	25	25	9	15	100	160	9	100
	共重合体 No.	-	2	က	-	16	8	ω	7	-	-	17	18	-	9	-	2	2	2	19	4	ည	မ	ō	10	Ξ	13	14	15	22
		I	1-2	2	7	7-5	9	Ξ	1-2	-3	7-	-12	9-1	1-7	æ -	<del>1</del> -9	1-10	Ξ	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23
		<u>-</u> -	<u>+</u>	なな	: : 0:3		]						<u>-</u> -	:			<u>;</u> 	: { &	· 田	:g						;	i		;	

[0044]

表 2 に示されるように、比較品 1-1、 1-3、 1-4 は分散剤の  $n_M$ が小さ

提出日 平成12年11月28日 361126 可 17/ 20

く粉末乾燥できず、多価金属塩を含む比較品 2 であっても $n_M$ が小さいと耐圧性 - が不十分である。また、比較品 1-5 は $n_M$ が大きくポンプ輸送性が不十分である。一方、本発明品  $1-1\sim1-2$  3 では、乾燥粉末性、耐圧性、耐湿性、ポン - プ輸送性及び分離抵抗性の何れにおいても良好である。

[0045]

## 実施例2

早強ポルトランドセメント(太平洋セメント(株)製)100重量部、細骨材 〔珪砂(3,4,5号混合、竹折砿業所製)〕100重量部、増粘剤〔メトローズ(信越化学(株)製)〕0.0025重量部、遅延剤〔クエン酸ナトリウム( 試薬特級)〕0.02重量部、膨張材〔デンカCSA(電気化学工業(株)製)〕5重量部及び発泡剤(金属アルミニウム粉)0.0015重量部、表3の粉末分散剤及び表3に示す量の消泡剤〔フォームレックス797(日華化学(株)製)〕を混合し、グラウト材を製造した。グラウト材に水を添加し、ハンドミキサーで3分間混練することにより、スラリーを得た。このスラリーを用いて、以下の評価を行った。結果を表3に示す。

[0046]

#### (2-1) 流動性

土木学会規準「PCグラウト試験方法(JCSE-F531)」に準じてJ14ロートからの流下時間(秒)を測定した。ただし、「JIS R 5201セメントの物理試験方法」に準じて測定されたフロー値が、250mm±10mmとなるように、粉末分散剤の添加率を調整して、行った。

[0047]

## (2-2) ブリーディング率

土木学会規準「PCグラウト試験方法(ポリエチレン袋方法) (JCSE-F532)」に準じて測定した。

[0048]

#### (2-3) 膨張率

土木学会規準「PCグラウト試験方法(容器方法)(JCSE-F533)」に準じて測定した。

12年11月28日

[0049]

(2-4) 圧縮強度

「JIS R 5201セメントの物理試験方法」に準じて、材齢28日で測定した。

[0050]

提出日 平成12年1-1月28日 特願2000-361126 頁: 19/ 20

## 【表3】

							Γ							
			<b>松</b>	粉末分散剤		i			派人思	流下時間(秒)		1	1	
Š	共重合体 No.	重量%	共重合体 No.	重量%	消泡剤 (重量%)	M <sub>a</sub> (+11/4%)	Σ	正位後後	混練 30分後 60分後 90分後	60分後	90分後	7 リーナ インク 単 一般 最 年 (%) (%) (%)	競会 (%) (%)	上都强度 (N/mm²)
2-1	10	100	ı	1	0.3	29.1	90.7	6.0	8.3	11.0	14.	<b>挺米5.0</b>	+0.84	56
2-2	10	100	. [	ı	1	29.1	90.7	5.8	8.3	11.0	13.9	<b>製料</b>	+0.83	52
2-3	1	50	13	50	0.3	30.1	62.9	5.8	8.1	10.6	13.4	0.5未謝	+0.83	55
2-4	19	100	1	_	0.3	24.1	71.5	5.6	7.9	10.4	13.2	0.5未谢	+0.84	57
25	22	100	1		0.3	31.0	71.0	5.1	7.2	9.8	11.5	0.5未謝	+0.85	53
2-6	16	100	1	ı	0.3	15.6	160.0 7.1	7.1	10.7	16.5	18.6	版半5.0	+0.83	57

消泡剤の重量%は、共重合体の総量に対する重量%である。

# [0051]

表3に示されるように、本発明の粉末分散剤をモルタルグラウト用途に使用す ると、流動性、ブリーディング率、膨張率、圧縮強度が良好なものが得られる。

特願2000-361126

特に、消泡剤を使用すると、圧縮強度が安定する。また、モルタルグラウト用途 では、エステル系単量体由来の共重合体のCa塩(No. 2-1~2-4)の方 が、エーテル系単量体由来の共重合体のCa塩(No. 2-5)より流下時間が 大きく、分離抵抗性はより安定している。一方、No. 2-6 (比較品)は、過 度の増粘により、流動性が低下する場合がある。

特願2000-361126

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 乾燥前のポンプ輸送性に優れ、且つ耐圧性、耐湿性に優れた粉末分 散剤を提供する。

【解決手段】 ポリオキシアルキレン基を有するエチレン系不飽和カルボン酸誘導体等の特定のビニル系単量体 (a) と、(メタ)アクリル酸等の特定のビニル系単量体 (b) とを重合して得られる共重合体を含有し、炭素数  $2 \sim 4$  のオキシアルキレン基又はオキシスチレン基の付加モル数の平均値が  $45 \sim 150$  であり、単量体 (a) と単量体 (b) の割合が (a) / [(a) + (b)] × 100 = 0 モル%超 45 モル%以下であり、且つ前記共重合体の少なくとも一部が多価金属塩である粉末分散剤。

【選択図】 なし



## 出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社